

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/EP05/051081

International filing date: 10 March 2005 (10.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: DE  
Number: 10 2004 019 760.1  
Filing date: 23 April 2004 (23.04.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 21 April 2005 (21.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

17.04.2005

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung  
einer Patentanmeldung**

**Aktenzeichen:** 10 2004 019 760.1

**Anmeldetag:** 23. April 2004

**Anmelder/Inhaber:** Degussa AG, 40474 Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Verfahren zur Herstellung von  $\text{HSiCl}_3$  durch  
katalytische Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$

**IPC:** C 01 B 33/107

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Juni 2004  
**Deutsches Patent- und Markenamt**  
Der Präsident  
Im Auftrag

**Dzierzon**

**Verfahren zur Herstellung von  $\text{HSiCl}_3$  durch katalytische Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Hydrodehalogenierung von  
5 Siliciumtetrachlorid ( $\text{SiCl}_4$ ) zu Trichlorsilan ( $\text{HSiCl}_3$ ) in Gegenwart von Wasserstoff.

Bei vielen technischen Prozessen in der Siliciumchemie entstehen  $\text{SiCl}_4$  und  $\text{SiHCl}_3$  gemeinsam. Es ist deswegen notwendig, diese beiden Produkte ineinander zu überführen und damit der jeweiligen Nachfrage nach einem der Produkte gerecht zu werden.

Darüber hinaus ist hochreines  $\text{HSiCl}_3$  ein wichtiger Einsatzstoff bei der Herstellung von Solarsilicium.

15 Aus EP 0 658 359 A2 ist ein Verfahren zur katalytischen Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{HSiCl}_3$  in Gegenwart von Wasserstoff bekannt, bei dem als trägerfreier Katalysator feindisperse Übergangsmetalle oder Übergangsmetallverbindungen aus der Reihe Nickel, Kupfer, Eisen, Kobalt, Molybdän, Palladium, Platin, Rhenium, Cer und Lanthan eingesetzt werden, wobei diese in der Lage sind, mit elementarem Silicium  
20 oder Siliciumverbindungen Silicide zu bilden. Problematisch ist dabei, bedingt durch die starke Endothermie der Reaktion, die indirekte Zuführung der Reaktionswärme sowie die Sinterung der Katalysatorpartikel, verbunden mit dem Verlust der Aktivität und die schlechte Regulierbarkeit des Umsatzgrades. Darüber hinaus erfordert die Abtrennung des gebrauchten feindispersen Katalysators aus dem Produktgemisch einen  
25 erheblichen Aufwand.

Hierzu ist aus I. Röver et al., „The catalytic hydrogenation of chlorsilanes – the crucial print of production of electronic – grade silicon“, Silicon for the Chemical Industry VI, Loen, Norway, 17.06. bis 21.06.2002; Eds.: M. A. Øye et al., Trondheim, Norway, 2002,  
30 Seite 209 ff., zu entnehmen, dass nicht alle Übergangsmetalle in der Lage sind, Silicide

zu bilden, da die Silicidbildung bei diesen Elementen zumindest partiell kinetisch gehemmt ist.

5 Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von  $\text{HSiCl}_3$  aus  $\text{SiCl}_4$  bereitzustellen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend den Angaben der Patentansprüche gelöst.

15 So wurde überraschend gefunden, dass man in einfacher, wirtschaftlicher und wirkungsvoller Weise durch katalytische Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  in Gegenwart von Wasserstoff  $\text{HSiCl}_3$  erzeugen kann, wenn man ein gasförmiges  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -haltiges Eduktgemisch mit mindestens einem heißen Heizelement einer Widerstandsheizung in direkten Kontakt bringt, wobei das Heizelement aus einem dafür geeigneten Metall oder einer Metalllegierung besteht.

Besonders überraschend ist der Umstand, dass auch Heizelemente aus Wolfram, Niob, Tantal oder entsprechenden Legierungen unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen eine katalytische Wirkung zeigen, obwohl man aufgrund der kinetischen Hemmung der Silicidbildung dies nicht erwarten würde.

Darüber hinaus besitzen solche Heizelemente eine hohe Standfestigkeit, und auf die Abtrennung von fein verteiltem Katalysatorstaub kann vorteilhaft verzichtet werden.

25 Weiterhin ist vorteilhaft, dass die für die vorliegende Umsetzung erforderliche Energie direkt über die Widerstandsheizung eingetragen werden kann und man so Energieverluste durch indirekte Beheizung eines Reaktors vorteilhaft vermeiden kann.

So kann man erfindungsgemäß beim Überleiten eines  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Gemischs über die

beheizten Elemente einer Widerstandsheizung vorteilhaft einen Umsatz zu  $\text{HSiCl}_3$  in der Nähe des thermodynamischen Umsatzes erhalten. Auch ist es beim vorliegenden Verfahren möglich, durch Variation der an den Heizelementen der Widerstandsheizung angelegten elektrischen Leistung schnell und flexibel die jeweils gewünschte Produktzusammensetzung erhalten zu können. Der Energieaufwand ist gegenüber herkömmlichen indirekten Beheizungen bedeutend geringer, da nicht der gesamte Gasstrom, sondern vorteilhaft nur das Gas in der Nähe des auch katalytisch wirksamen Heizelements auf Reaktionstemperatur gebracht wird.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur katalytischen Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{HSiCl}_3$ , indem man ein gasförmiges, Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid enthaltendes Eduktgemisch mit mindestens einem Heizelement einer Widerstandsheizung in direkten Kontakt bringt, wobei das Heizelement aus einem Metall oder einer Metalllegierung besteht, und man zur Durchführung der Umsetzung das Heizelement erhitzt.

Insbesondere verwendet man beim erfindungsgemäßen Verfahren mindestens ein Heizelement, das aus einem Metall der Reihe Niob, Tantal sowie Wolfram oder aus einer Metalllegierung, die Niob, Tantal und/oder Wolfram enthält, besteht, wobei deren Silicidbildung unter Reaktionsbedingungen im Wesentlichen gehemmt ist.

So setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt mindestens ein Heizelement ein, das die Form eines Drahtes, einer Spirale, eines Stabes, einer Röhre, wie Röhren mit und ohne Stegen, mit Kreuzen oder Einsetzen oder deren Wände mit Löchern versehen sind, einer Platte, beispielsweise glatte oder gewellte Platten, Lochplatten oder Platten mit Falzen, mit Sicken oder Aufbauten oder Plattenpakete, eines Netzes, beispielsweise glatte oder gewellte Netze, oder eines Wabenkörpers, beispielsweise mit rundem, quadratischem, dreieckigem, sechs- oder achteckigem Zellquerschnitt, aufweist.

Dabei bevorzugt man Heizelemente, deren Drahtdurchmesser, Wandstärke oder Platten- bzw. Schichtdicke 0,1 mm bis 10 mm, vorzugsweise 0,3 bis 8 mm, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 mm, beträgt.

- 5 Solche Heizelemente einer an sich bekannten Widerstandheizung setzt man bei erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt in einem Durchflussreaktor ein, der seinerseits mit einem gasförmigen  $H_2/SiCl_4$ -Gemisch beaufschlagt werden kann. Die beschriebenen Heizelemente sind in der Regel käuflich zu erwerben und werden vorteilhaft mit wassergekühlten elektrischen Stromanschlüssen in an sich bekannter Weise versehen. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der vorliegenden Widerstandsheizung elektrisch Leistung angelegt, wodurch die Heizelemente erhitzt werden und die Hydrodehalogenierung von  $SiCl_4$  zu  $HSiCl_3$  erfindungsgemäß stattfindet. Die elektrische Leistung wird dabei in der Regel langsam erhöht, beispielsweise in einem Zeitraum von etwa 30 Minuten, bis die gewünschte Reaktionstemperatur erreicht
- 15 ist. Zur Kontrolle und Steuerung werden Temperaturmessungen bevorzugt an den Heizelementen, an der Reaktorwand und im Edukt- bzw. Produktstrom ausgeführt.

So betreibt man beim erfindungsgemäßen Verfahren die Heizelemente der Widerstandsheizung bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 1 250° C, insbesondere bei 700 bis 950 °C.

- Die erfindungsgemäße Umsetzung führt man somit geeigneterweise bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 950 °C, insbesondere bei 700 bis 900 °C, und einem Druck von 0,1 bis 100 bar abs., bevorzugt bei 1 bis 10 bar abs., insbesondere bei
- 25 1,5 bis 2,5 bar abs., durch.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren betreibt man die Umsetzung bevorzugt bei einer Raumgeschwindigkeit (SV = Volumenstrom/mit Heizelementen bestücktes Reaktorvolumen) von 2 000 bis 750 000 h<sup>-1</sup>, bevorzugt von 5 000 bis 500 000 h<sup>-1</sup>,

und/oder einer Volumenstrom bezogenen Katalysatoroberfläche ( $AV = \text{Volumenstrom}/\text{Katalysatoroberfläche}$ ) von 10 bis 0,01 m/s, besonders bevorzugt bei 1 bis 0,05 m/s. Ferner bevorzugt man dabei, dass das Gasgemisch aus Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid mit einer Lineargeschwindigkeit ( $LV = \text{Volumenstrom}/\text{Reaktorquerschnittsfläche}$ ) von 0,01 bis 10 m/s, vorzugsweise 0,01 bis 8 m/s, besonders  
5 bevorzugt mit 0,02 bis 5 m/s, über die Heizelemente der Widerstandsheizung geleitet wird. Die den vorangehenden und nachfolgenden reaktionskinetischen Parametern zugrundeliegenden Volumenströme sind jeweils auf Normbedingungen bezogen. Geeigneterweise stellt man die Verfahrensparameter so ein, dass sich eine laminare Strömung einstellt.

So setzt man beim erfindungsgemäßen Verfahren ein gasförmiges  $\text{SiCl}_4/\text{H}_2$ -Gemisch ein, das vorzugsweise ein Molverhältnis  $\text{SiCl}_4:\text{H}_2$  von 1 : 0,9 bis 1 : 20, besonders bevorzugt von 1 : 1 bis 1 : 10, ganz besonders bevorzugt von 1 : 1,5 bis 1 : 8,  
15 insbesondere von 1 : 2 bis 1 : 4, aufweist.

In der Regel geht man dabei so vor, dass  $\text{SiCl}_4$  – sofern erforderlich – in die Gasphase überführt wird und man Wasserstoffgas definiert zudosiert. Dabei sind insbesondere Spuren an Wasser sowie Sauerstoff auszuschließen. Geeigneterweise setzt man  $\text{SiCl}_4$  und Wasserstoff von reiner bis hochreiner Qualität ein.

Den gewünschten Umsetzungsgrad [ $u = 100 \% \cdot c(\text{HSiCl}_3)/c_0(\text{SiCl}_4)$ ] kann man beim erfindungsgemäßen Verfahren durch Vorgabe der elektrischen Leistung der Widerstandsheizung vorteilhaft regeln bzw. einstellen, auch ohne dass eine  
25 Unterbrechung des Verfahrens erforderlich wird.

Ferner führt man die erfindungsgemäße Umsetzung geeigneterweise in einem Durchflussreaktor durch, dessen Wände oder Wandinnenseiten aus Niob, aus Wolfram, aus Tantal, aus einer Niob-, Wolfram- und/oder Tantal-haltigen Legierung, aus einem

temperaturbeständigen Glas, insbesondere aus Quarzglas, aus einer temperaturbeständigen Glasur oder einer temperaturbeständigen Keramik bzw. Sonderkeramik bestehen.

- 5 Das beim erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Produktgemisch bzw. der Produktgasstrom kann vor einer Weiter- bzw. Aufarbeitung vorteilhaft über mindestens einen am Anfang des Prozesses, d. h. vor Reaktor befindlichen Wärmetauscher geführt werden, um  $\text{SiCl}_4$  zu verdampfen und/oder das  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -haltige Eduktgemisch energiesparend vorzuheizen. So kann man den Eduktgasstrom und den Produktgasstrom vorteilhaft im Gegenstrom führen, um das Eduktgas bereits vorzuwärmen und somit besonders energieeffizient arbeiten zu können.

- Beim erfindungsgemäßen Verfahren kann man das so erhaltene Umsetzungsprodukt, d. h. Produktgemisch aufarbeiten oder weiterverarbeiten, wobei man bevorzugt (i) das
- 15 Produktgemisch fraktioniert bzw. zumindest partiell in an sich bekannter Weise kondensiert, flüssiges, vorteilhaft hochreines  $\text{HSiCl}_3$  gewinnt und gegebenenfalls anfallenden Wasserstoff sowie Siliciumtetrachlorid in den Eduktstrom des vorliegenden Prozesses zurückführt oder (ii) den Produktstrom als Edukt einer direkten Weiterverwertung zuführt, beispielsweise in einer Veresterung mit einem Alkohol zu
- 20 Alkoxysilanen, in einem Hydrosilylierungsverfahren von Olefinen zu Organochlorsilanen, bei der Herstellung von Monosilan bzw. Solarsilicium oder bei der Herstellung pyrogener Kieselsäure.

- Im Allgemeinen führt man das erfindungsgemäße Verfahren derart aus, dass man ein
- 25 definiertes Gasgemisch aus Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid herstellt. Ein gegenüber Siliciumtetrachlorid bzw.  $\text{HCl}$  und höheren Temperaturen beständiger Reaktor, in dessen Reaktionsbereich metallische Heizelemente einer Widerstandsheizung integriert sind, wird üblicherweise zunächst ausgeheizt und mit trockenem Inertgas, beispielsweise Argon, oder mit Wasserstoff gespült. Durch Anlegen



elektrischer Leistung kann die Widerstandsheizung vorgefahren, auf Reaktionstemperatur eingestellt und mit dem Eduktgasgemisch aus  $H_2$  und  $SiCl_4$  beaufschlagt werden. Auf der Abströmseite des Reaktors erhält man ein Produktgemisch, das vorteilhaft  $HSiCl_3$  bis hin zur thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration enthält.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert, ohne den Gegenstand der vorliegenden Erfindung zu beschränken.

### **Beispiele:**

#### **Beispiel 1**

In einem Quarzglasreaktor eines Durchmessers von 15 mm und einer Länge von 250 mm wird ein W-Draht eines Durchmessers von 0,4 mm und von 400 mm Länge in Form einer Spirale als direkte Widerstandsheizung eingesetzt. Dieser Draht wird durch Anlegen einer Spannung von 10 bis 11 V auf Reaktionstemperatur von 800 °C erhitzt. Die Temperatur des Drahtes wird mittels eines gemantelten Thermoelements gemessen. Durch den Reaktor strömt ein  $H_2/SiCl_4$ -Gemisch mit einem Durchsatz von 7 l/h. Der Umsatz der Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Tabelle 1 gibt den Umsatz von  $SiCl_4$  zu  $HSiCl_3$  bei verschiedenen  $H_2/SiCl_4$ -Verhältnissen wieder.

**Tabelle 1**

$n(H_2)/n(SiCl_4)$	Umsatzgrad zu $HSiCl_3$ (%)
4	15,3
5,5	18,3
6	19,0

**Beispiel 2**

Verwendet wird die im Beispiel 1 erklärte Apparatur. Es werden die Umsetzungsgrade in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit bei 800 °C und einem konstanten  $n(\text{H}_2)/n(\text{SiCl}_4)$ -Verhältnis von 6 : 1 ermittelt, vgl. Tabelle 2.

**Tabelle 2**

Volumenstrom i. N. (l/h)	Umsatzgrad zu $\text{HSiCl}_3$ (%)
7	19,0
10,5	17,6
14	16,7

**Beispiel 3**

10

In einem Quarzglasreaktor eines Durchmessers von 15 mm und einer Länge von 250 mm wird ein W-Draht mit einer Oberfläche von 5,6 cm<sup>2</sup> in Form einer Spirale eingesetzt. Dieser Draht wird durch Anlegen einer Spannung auf Reaktionstemperatur von 900 °C erhitzt. Durch den Reaktor strömt ein  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -Gemisch mit einem Durchsatz von 7 l/h. Der Umsatz der Reaktion wird gaschromatographisch verfolgt. Tabelle 3 gibt den Umsatz von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{HSiCl}_3$  bei verschiedenen  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -Verhältnissen wieder.

**Tabelle 3**

$n(\text{H}_2)/n(\text{SiCl}_4)$	Umsatzgrad zu $\text{HSiCl}_3$ (%)
4	20,9
6	21,1

**Beispiel 4**

Verwendet wird die im Beispiel 3 erklärte Apparatur. Es wird bei einem konstanten Molverhältnis  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$  von 6 und einem Durchsatz von 7 l/h gearbeitet. Die angelegte elektrische Leistung wird von 65 W auf 80 W erhöht. Innerhalb weniger Minuten hat sich der Umsetzungsgrad von 21,1 Mol-% auf 23,4 Mol-% erhöht.



**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur katalytischen Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{HSiCl}_3$ ,  
indem man ein gasförmiges  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -haltiges Eduktgemisch mit mindestens einem  
Heizelement einer Widerstandsheizung in direkten Kontakt bringt, wobei das  
Heizelement aus einem Metall oder einer Metalllegierung besteht, und man zur  
Durchführung der Umsetzung das Heizelement erhitzt.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man mindestens ein Heizelement verwendet, das aus einem Metall der Reihe  
Niob, Tantal sowie Wolfram oder aus einer Metalllegierung, die Niob, Tantal  
und/oder Wolfram enthält, besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man mindestens ein Heizelement einsetzt, das die Form eines Drahtes, einer  
Spirale, eines Stabes, einer Röhre, einer Platte, eines Netzes oder eines  
Wabenkörpers besitzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man ein Heizelement einsetzt, dessen Drahtdurchmesser, Wandstärke oder  
Platten- bzw. Schichtdicke 0,1 mm bis 10 mm beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Heizelemente der Widerstandsheizung bei einer Temperatur im  
Bereich von 300 bis 1250° C betreibt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Umsetzung bei einer Temperatur im Bereich von 600 bis 950° C und  
einem Druck von 0,1 bis 100 bar abs. durchführt.

5

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Umsetzung bei einer Raumgeschwindigkeit von 2 000 bis  
750 000 h<sup>-1</sup> betreibt und man das Gasgemisch aus Wasserstoff und  
Siliciumtetrachlorid mit einer Lineargeschwindigkeit von 0,01 bis 10 m/s über die  
Heizelemente der Widerstandsheizung leitet.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man ein SiCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisch mit einem Molverhältnis von 1 : 0,9 bis 1 : 20  
einsetzt.

15

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man den Umsetzungsgrad durch Vorgabe der elektrischen Leistung der  
Widerstandsheizung einstellt.

20

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man die Umsetzung in einem Durchflussreaktor durchführt, dessen Wände  
oder Wandinnenseiten aus Niob, aus Wolfram, aus Tantal, aus einer Niob-,  
Wolfram- und/oder Tantal-haltigen Legierung, aus einem temperaturbeständigen  
Glas, aus Quarzglas, aus einer temperaturbeständigen Glasur oder einer  
temperaturbeständigen Keramik bestehen.

25

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man das Produktgemisch über mindestens einen am Anfang des Prozesses  
befindlichen Wärmetauscher führt, um  $\text{SiCl}_4$  zu verdampfen und/oder das  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -  
5 haltige Eduktgemisch vorzuwärmen.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11,  
dadurch gekennzeichnet,  
dass man (i) das Produktgemisch zumindest partiell kondensiert, flüssiges  $\text{HSiCl}_3$   
gewinnt und gegebenenfalls anfallenden Wasserstoff sowie Siliciumtetrachlorid in  
den Eduktstrom des Prozesses zurückführt oder (ii) den Produktstrom als Edukt  
einer Weiterverwertung zuführt.



**Zusammenfassung:**

**Verfahren zur Herstellung von  $\text{HSiCl}_3$  durch katalytische Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$**

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur katalytischen Hydrodehalogenierung von  $\text{SiCl}_4$  zu  $\text{HSiCl}_3$ , indem man das gasförmige  $\text{H}_2/\text{SiCl}_4$ -haltige Eduktgemisch mit mindestens einem Heizelement einer Widerstandsheizung in direkten Kontakt bringt, wobei das Heizelement aus einem Metall oder einer Metalllegierung besteht, und man zur Durchführung der Umsetzung das Heizelement erhitzt.

